

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-349330
 (43)Date of publication of application : 15.12.2000

(51)Int.CI. H01L 33/00
 // H05B 33/14

(21)Application number : 11-192553

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.1999

(72)Inventor : HORIUCHI KENJI
 ISHIKURA TAKEFUMI
 YAMASHITA SATOSHI
 KAWAMURA AKI
 NAKAMURA KAZUO
 NAKAMURA KENICHI
 IDE TAKAHIRO

(30)Priority

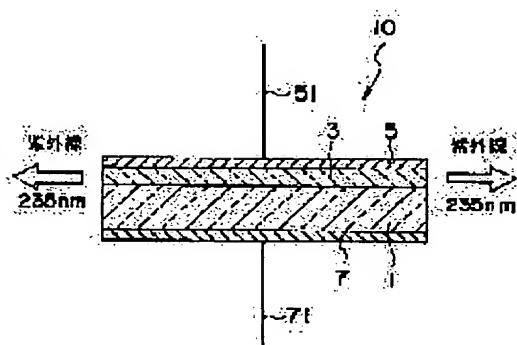
Priority number : 11084189 Priority date : 26.03.1999 Priority country : JP

(54) DIAMOND ULTRAVIOLET LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compact and convenient current injection diamond ultraviolet light emitting element.

SOLUTION: This element 10 is constituted of a boron dopant high pressure synthetic diamond (semiconductor layer) 1, a non-dopant vapor phase synthetic diamond (insulating layer) 3 arranged on the first surface of the diamond 1, an electrode 5 arranged on the surface of the insulating layer 3, and a second electrode 7 arranged on the second surface of the semiconductor layer 1. Then, free stimulation recombination light emission (235 nm) for realizing light emission by current injection can be made dominant.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-349330

(P2000-349330A)

(13)公開日 平成12年12月15日 (2000.12.15)

(51)Int.Cl.
H01L 33/00
// H05B 33/14

識別記号

P I
H01L 33/00
H05B 33/14マークト (参考)
A 3K007
Z 5F041

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全9頁)

(21)出願番号 特願平11-192553
 (22)出願日 平成11年7月7日 (1999.7.7)
 (31)優先権主張番号 特願平11-84189
 (32)優先日 平成11年3月26日 (1999.3.26)
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

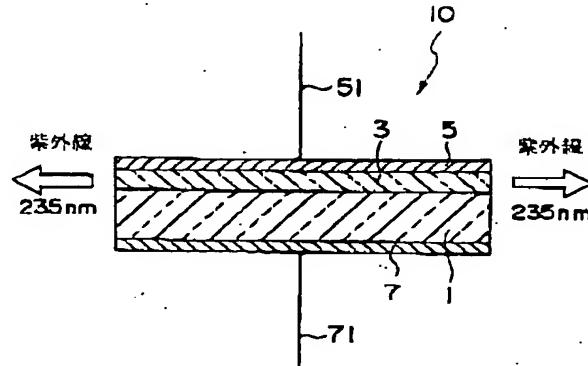
(71)出願人 000220262
 東京瓦斯株式会社
 東京都港区海岸1丁目5番20号
 (72)発明者 堀内 賢治
 神奈川県川崎市中原区小杉町2-220
 (72)発明者 石倉 康文
 東京都大田区池上5-16-1-206
 (72)発明者 山下 敏
 東京都世田谷区代田1-32-2
 (72)発明者 河村 亜紀
 東京都目黒区中目黒4-13-21-D119
 (74)代理人 100100701
 弁理士 住吉 多喜男 (外2名)
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド紫外線発光素子

(57)【要約】

【課題】 小型で簡便な電流注入型ダイヤモンド紫外線発光素子を提供する。

【解決手段】 ホウ素添加高圧合成ダイヤモンド (半導体層) 1と、該ダイヤモンドの第1の表面に設けた無添加高圧合成ダイヤモンド (絶縁層) 3と、絶縁層3の表面に設けた電極5と、半導体層1の第2の表面に設けた第2の電極7とからなり、電流注入によって発光する自由励起子再結合発光 (235nm) が支配的であるダイヤモンド紫外線発光素子。



(2)

特開2000-349330

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ダイヤモンド結晶からなる半導体層と、該半導体層の一面に設けたダイヤモンド結晶からなる絶縁層とを有し、電流注入により励起して発光する、自由励起子再結合発光が支配的であるダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項2】 上記ダイヤモンド絶縁層が発光層として機能する、請求項1に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項3】 上記ダイヤモンド絶縁層中の窒素濃度が90 ppm以下である請求項1または請求項2に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項4】 上記ダイヤモンド絶縁層が、気相合成法によって得たダイヤモンド結晶である請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項5】 上記気相合成ダイヤモンド絶縁層の結晶合成時におけるプラズマ中の空素原子数が炭素原子数に対する比で200 ppm以下である請求項4に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項6】 上記ダイヤモンド絶縁層が、マイクロ波プラズマ気相合成法により得たダイヤモンド結晶である請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項7】 上記ダイヤモンド絶縁層が、ホモエピタキシャル成長により得たダイヤモンド結晶である請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項8】 上記ダイヤモンド半導体層が、ホウ素を添加したダイヤモンド半導体層である請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項9】 上記ダイヤモンド半導体層が、気相合成法によって得たダイヤモンド半導体層である請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項10】 上記ダイヤモンド半導体層が、高温高圧法によって得たダイヤモンド半導体層である請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光情報記録／読み出し処理、フォトリソグラフィ、光加工、発光体励起光源等の分野で用いることが可能な紫外線を発する、気相合成ダイヤモンドを用いた自由励起子再結合発光ダイヤモンド紫外線発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 紫外線は、波長が短いことからこれを用いた微細加工が可能となり、例えば、光記録／読み出し処理

に用いて記録密度を上げる、半導体微細加工装置に用いて実装密度を上げる等のさまざまな需要がある。

【0003】 この紫外線の光源としては、重水素ランプやエキシマ・レーザなどが挙げられる。しかし、重水素ランプは紫外線発光が低効率で、低輝度である。また、エキシマ・レーザは、ガスを用いているために、大型でかつ水冷が必要で取り扱い不便であり、ハロゲンなどを使用するものもある。このように、従来の紫外光源には、いろいろ使用上の不便があった。

【0004】 また、ダイヤモンドも紫外線を発光する材料として知られていた。このダイヤモンド紫外線発光素子は、小型で高効率、高輝度であり、かつ安全性にも優れている。特に、MIS (Metal-Insulator-Semiconductor、金属-絶縁体-半導体) ダイオード構造を採用した場合、さらに発光の効率を向上させることが可能となる。これは、半導体／絶縁体界面に生じるエネルギー障壁によって、発光に寄与するキャリアを閉じ込める効果があるからである。MIS発光素子においては、発光部は絶縁層、および半導体層の絶縁層との境界付近となる。

【0005】 従来のダイヤモンドを絶縁層として用いたMISダイヤモンド発光素子としては、例えば(1)特開平4-240784号公報、(2)特開平7-307487号公報、(3)特開平8-330624号公報等に記載されている。

【0006】 これらの従来のMISダイヤモンド発光素子の紫外線発光は、半導体層を構成するダイヤモンドにホウ素を添加し、絶縁層は無添加ダイヤモンドを用いている。しかし、これらの従来のダイヤモンド発光素子の紫外線発光は、不純物または格子欠陥に起因する紫外線発光が支配的であり、ダイヤモンド固有の波長の短い自由励起子再結合発光は支配的ではなかった。さらに、これらの刊行物には、自由励起子再結合発光についての説明があるが、これはダイヤモンドの特性を確認するために、外部から電子線を照射して発光させるカソードルミネセンス (CL) 法によって測定した結果を説明しているにすぎない。

【0007】 すなわち、特開平4-240784号公報に開示された紫外線発光素子は、260 nmに紫外線発光のピークがあるホウ素バンド発光によるものであって、自由励起子再結合発光は支配的ではない。また、特開平7-307487号公報に開示された短波長発光素子は、238 nmに紫外線発光のピークがあるホウ素束縛励起子再結合発光によるものであって、発光効率のよい自由励起子再結合発光による紫外線発光が支配的となっているものではない。

【0008】 MISダイヤモンド紫外線発光素子を考える場合、こうした不純物・欠陥起因の発光は固有発光より波長が長いために、短波長発光素子の機構としては不利である。また、発光強度を向上させるためには、高密

(3)

特開2000-349330

度の欠陥もしくは高濃度の不純物を結晶に導入せねばならず、この結果として結晶品質が低下して紫外線発光の強度を低下させる。さらに、不純物・欠陥の導入で誘起された波長の異なる発光ピークが注入エネルギーの一部を消費してしまい、有用な紫外線発光の効率も低下させる。こうした理由で、不純物・欠陥起因の発光は、電流注入型発光素子の機能としては実用的でない。

【0009】これに対し、自由励起子再結合発光は、各材料における固有の発光であり、一般にその材料から得られる発光の中で最も波長が短く、かつ状態密度も高いため、実用的な高輝度発光素子を実現する上で最も望ましい。ダイヤモンドにおいては、自由励起子再結合発光に関連する固有のスペクトルがカソードルミネセンス法などの分析手法により調べられている。室温でのダイヤモンドの自由励起子のエネルギーは波長229nmに相当するが、実際には、235nm、242nm、249nm、257nm付近に現われるフォノンサイドバンド群と呼ばれる発光が主として観測される。一般的には、これらを全て含めて「自由励起子再結合発光」と呼ばれるが、特に紫外線発光素子として好適なのは、235nm付近のエネルギーを有する発光であり、ここではこの発光を「自由励起子再結合発光」という。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、これまでのMISダイヤモンド紫外線発光素子は、発光層を形成しているダイヤモンド結晶の品質が十分でなく、多くの不純物や欠陥を含んでいた。このため、電流注入型発光素子として構成した場合、実用上最も有利な自由励起子再結合発光について、十分な発光強度を得ることができなかった。

【0011】例えば、特開平7-307487号公報に記載されている発光素子のスペクトルにおいては、ダイヤモンド本来の発光である自由励起子再結合発光(235nm)の強度が、不純物・欠陥起因の一例である束縛励起子発光(238nm)の強度に対して明らかに小さく、数分の1以下となっている。すなわち、この発光素子は絶縁層が発光層となる構造を採用しているにもかかわらず、絶縁層に存在し得ない不純物起因の発光(238nm)が得られているということは、絶縁層が主な発光層として機能していないことを意味している。このことは、実用上重要な素子発光効率が低いことにつながるので、実用化の点で劣っている。

【0012】これに対し、本発明のMISダイヤモンド発光素子の場合には、自由励起子再結合発光が、不純物・欠陥起因の一例である束縛励起子の発光強度に対して大きく、強度比において数倍以上であることを特徴としており、これを以て、自由励起子再結合発光が支配的な紫外線発光と定義する。

【0013】本発明の目的は、ダイヤモンド固有の波長の短い自由励起子再結合発光が支配的な電流注入励起に

よる発光素子を、ダイヤモンドMIS構造を用いて提供することにある。

【0014】図4を用いてこれを説明する。図4は、本発明にかかるMISダイヤモンド紫外線発光素子と、特開平7-307487号公報に示される従来のMISダイヤモンド紫外線発光素子の紫外領域における電流注入による発光状況を示す特性図である。実線は、本発明にかかるダイヤモンド発光素子の特性を、破線は従来のダイヤモンド発光素子の特性を示している。なお、図4において、比較のために実線と破線の縦軸のスケールは最大発光ピーク強度で規格化してある。

【0015】図から明らかのように、本発明にかかるダイヤモンド発光素子は、自由励起子再結合発光による発光である235nmにピークが出現しており、不純物・欠陥起因の一例である束縛励起子発光である238nmの強度に比して極めて大きく、支配的となっている。しかしながら、従来のダイヤモンド発光素子は不純物・欠陥起因の一例である束縛励起子発光である238nmにピークを生じ、自由励起子再結合発光による発光である235nmでは強度が小さくなっている。すなわち、本発明では、自由励起子再結合発光が支配的な紫外線発光を得ることができる。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには、請求項1の発明は、ダイヤモンド結晶からなる半導体層と、該半導体層の一面に設けたダイヤモンド結晶からなる絶縁層とを有し、電流注入により励起して発光する自由励起子再結合発光が支配的であるダイヤモンド紫外線発光素子とした。

【0017】請求項2の発明は、請求項1のダイヤモンド紫外線発光素子において、上記ダイヤモンド絶縁層が発光層として機能する素子とした。

【0018】請求項3の発明は、請求項1または請求項2のダイヤモンド紫外線発光素子において、上記ダイヤモンド絶縁層中の空素濃度を90ppm以下とした。

【0019】請求項4の発明は、請求項1ないし請求項3のいずれか1項のダイヤモンド紫外線発光素子において、上記ダイヤモンド絶縁層を、気相合成法によって得たダイヤモンド結晶とした。

【0020】請求項5の発明は、請求項4のダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド絶縁層の結晶合成時におけるプラズマ中の窒素原子数を炭素原子数に対する比で200ppm以下とした。

【0021】請求項6の発明は、請求項1ないし請求項5のいずれか1項のダイヤモンド紫外線発光素子において、上記ダイヤモンド絶縁層を、マイクロ波プラズマ気相合成法(MW-CVD法)により得たダイヤモンド結晶とした。

【0022】請求項7の発明は、請求項1ないし請求項6のいずれか1項のダイヤモンド紫外線発光素子におい

て、上記ダイヤモンド絶縁層をホモエピタキシャル成長により得たダイヤモンド結晶とした。

【0023】請求項8の発明は、請求項1ないし請求項7のいずれか1項のダイヤモンド紫外線発光素子において、上記ダイヤモンド半導体層をホウ素を添加したダイヤモンド半導体層とした。

【0024】請求項9の発明は、請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子において、上記ダイヤモンド半導体層を気相合成法によって得たダイヤモンド半導体層とした。

【0025】請求項10の発明は、請求項1ないし請求項8のいずれか1項のダイヤモンド紫外線発光素子において、ダイヤモンド半導体層を高温高圧法によって得たダイヤモンド半導体層とした。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施の形態にかかる気相合成ダイヤモンド結晶を用いた自由励起子再結合発光MISダイヤモンド紫外線発光素子の構造を、図1を用いて詳細に説明する。以下、この実施の形態によって得られた自由励起子再結合発光MISダイヤモンド紫外線発光素子を実施例1とする。図1は、ダイヤモンド結晶基板上に設けた気相合成ダイヤモンド結晶を用いた自由励起子再結合発光するダイヤモンド紫外線発光素子10の構成を模式的に示す断面図である。

【0027】自由励起子再結合発光ダイヤモンド紫外線発光素子10は、ホウ素添加高圧ダイヤモンド結晶層(半導体層)1と、該ホウ素添加高圧ダイヤモンド結晶層の第1の面に気相合成によって成長させたダイヤモンド結晶層(絶縁層)3と、気相合成ダイヤモンド結晶層3の成長面に設けタングステン(W)からなる第1の電極5と、高圧合成ダイヤモンド結晶層1の第2の面に設けたタングステン(W)からなる第2の電極7とを有して構成される。

【0028】第1の電極5にはワイヤ51を、第2の電極7にはワイヤ71を結線している。

【0029】半導体層1と絶縁層3には、格子欠陥やドーパント以外の不純物を微量にしか含まない商品品質なダイヤモンドを用いている。

【0030】自由励起子再結合発光ダイヤモンド紫外線発光素子10を構成するダイヤモンド結晶層1は、以下に述べる高温高圧法によって得られた高圧合成ダイヤモンド結晶からなる。ここで、高温高圧法とは、いわゆる、温度差法であり、ダイヤモンドが安定に存在することができる温度・圧力領域において、炭素原料を融剤金属に溶解させ、この炭素を種結晶(ダイヤモンド微結晶)上に析出させるダイヤモンド製造方法である。温度差法を用いたダイヤモンド製造法は、例えば、特開平4-108532号公報、特開平5-200271号公報等に開示されている。

【0031】融剤金属としては、炭素を十分に溶解する

ことができ、かつ、ダイヤモンドの結晶成長を促進する触媒として機能し得る材料を用いる。融剤金属として、文献(例えば、神田ら、日本化学会誌1981, v. 1, p. 1349~1355)にあるとおり、具体的には、鉄(Fe)および/またはコバルト(Co)および/またはニッケル(Ni)を含む合金を用いる。

【0032】高圧ダイヤモンド結晶層(半導体層)1は、温度差法(高溫高圧法)を用いて以下の成長条件で製造される。

【0033】【成長条件】

炭素原料: 热分解炭素: ドーパントとしてホウ素(B)を1000 ppm添加

融剤金属: 鉄(Fe) - コバルト(Co) 合金

窒素除去剤: アルミニウム(A1), チタン(T1), ジルコニウム(Zr)

成長温度: 1450°C

合成圧力: 6.5 GPa

成長時間: 61.5 時間

ここで、窒素除去剤とは、炭素より窒素との親和性が高く、融剤金属に添加することでダイヤモンド結晶中の窒素濃度を低減しうる金属を指す。文献(H.Sumiya and S.Sato, Diam.Related Matter., Vol.5, p.1359(1996)など)にあるとおり、具体的にはA1, T1, Zrなどが挙げられる。

【0034】上記条件で成長方向が【001】となるように種結晶を配置し、合成した。合成の結果、重量64.0mgの{100}と{111}のファセットを有する淡青色の単結晶を得た。この結晶を、スカイフ盤研磨上にあって、厚さ0.5mm, 2mm×2mmの板状に研磨加工した。この結晶を赤外吸収分光法を用いて測定したところ、結晶中の実効アクセプタ濃度は9ppmであった。また、結晶中の窒素濃度に関しても同様に赤外分光法によって定量したところ、0.1ppm以下という値を得た。

【0035】このホウ素添加ダイヤモンド半導体層1上に、MW-CVD法でホモエピタキシャル成長させた無添加ダイヤモンド絶縁層3を成長させる。

【0036】ホモエピタキシャル成長によるダイヤモンド絶縁層3の成長は、MW-CVD装置によって高純度のメタンガスと高純度の水素ガスを用いて、以下の条件で作製した。合成に当たって、基板表面を清浄にするために、H₂プラズマ処理を10分間施した。

【0037】【成長条件】

基板: ホウ素添加高圧ダイヤモンド結晶

MW出力: 500W

ガス: CH₄: 0.2%, H₂: 99.8%

ガス純度: CH₄: 99.9999%, H₂: 99.9999%

流量: 500ml/min

合成圧力: 40 Torr

合成時間: 20 min

【0038】上記条件で得たダイヤモンド絶縁層の膜厚は、およそ 20 nm であった。通常気相合成法で作製したダイヤモンド膜の表面には水素終端導電層が形成されているので、試料をクロム混酸で 10 分間処理して表面を絶縁化した。

【0039】この無添加絶縁性気相合成ダイヤモンド膜(絶縁層) 3 上に、タンクスチンからなる第1の電極 5 をスパッタリング法を用いて以下のように形成した。

【0040】[スパッタリング条件]

ターゲット金属: タンクスチン (W)

ガス: Ar; 30 ml/min, 圧力: 5 mTorr

基板温度: 200°C

電圧: 700 V

電流: 1 A

成膜時間: 2 min

膜厚: 360 Å

【0041】次いで、タンクスチン層(第1の電極) 5 上に、例えはスピニコーティングによりポジフォトレジスト層を形成(フォトレジスト粘度: 15 C.P., 回転数: 3, 500 rpm, 時間: 30 秒間)した後、大気中で 80°C の温度で 30 分間乾燥後、マスクアライナーを用いて不要部分に紫外線を露光(紫外線露光量: 350 mJ/cm²)し、フォトレジスト用現像液で露光部分を除去し、大気中で 130°C の温度で 30 分間乾燥することでレジスト膜を形成する。

【0042】このレジスト膜を用いて、タンクスチン層を王水(塩酸: 硝酸 = 3:1)によって 3 分間エッジングする。その後、アセトンを用いて超音波洗浄を 3 分間行い、レジストを除去して電極 5 を形成する。

【0043】統いて試料下面にも上記第1の電極 5 の作製方法と同様にして第2の電極 7 を作製した。

【0044】このようにして得た、気相合成ダイヤモンド結晶を用いた自由励起子再結合発光 M I S ダイヤモンド紫外線発光素子 1 の電流電圧特性を図 2 を用いて説明する。図 2 は横軸に第1の電極 5 と第2の電極 7 の間に印加する電圧 (V) を、縦軸は第1の電極 5 から第2の電極 7 に流れれる電流 (mA) を示す。

【0045】図から明らかなように、第1の電極 5 が正電位となるように逆バイアス電圧を印加した場合には、200 V 印加時まで漏れ電流は 0.1 mA 以下である。第1の電極 5 が負となるように電圧を印加する順バイアス時には、-120 V 程度から急に電流が増大する。この結果は M I S 構造によってダイオード特性が得られていることを意味している。

【0046】図 3 を用いて、電流注入発光スペクトルを測定した結果を説明する。図は、電極間に 140 V の電圧を印加して 4 mA の電流を流したときの発光を測定したもので、横軸は波長 (nm) を、縦軸は発光強度(任意目盛)を示している。

【0047】図から明らかなように、紫外領域で極めて強い自由励起子再結合発光(主ピーク波長 235 nm、および副ピーク(フォノンサイドバンド)波長 242 nm)を得ることができており、波長 300 nm 以下の領域では不純物や格子欠陥に起因する発光を観察することができない。この結果は、本発明の素子においてはもともと実用上有利である自由励起子再結合発光が支配的なダイヤモンド発光素子が得られていることを示している。

【0048】一方、図 5 は、同一条件下の高温高圧法で作製したホウ素添加ダイヤモンド半導体に、タンクスチン電極を実施例 1 と同様にして作製した発光素子を電流注入動作させたときの発光スペクトルである。この場合には、不純物起因であるホウ素束縛励起子再結合発光(波長 238 nm)が現われている。この結果との対比から、本発明の素子においてはホウ素添加ダイヤモンド半導体層からの発光の寄与が相対的に小さく、ダイヤモンド絶縁層が生たる発光層として機能していることを意味している。

【0049】すなわち、本発明によれば、電流注入によって生じる紫外線発光は、効率の高い自由励起子再結合発光がほとんどであり、効率の悪い不純物・格子欠陥起因の発光がほとんど生じないので、全体として高い発光効率で自由励起子再結合発光する M I S 構造のダイヤモンド紫外線発光素子を得ることができる。さらに、本発明によれば、ダイヤモンド絶縁層が生たる発光層として機能しうる、発光効率の高い M I S 構造のダイヤモンド紫外線発光素子を得ることができる。

【0050】以上のように、本発明によれば、電流注入により動作する、自由励起子再結合発光が支配的である M I S 構造ダイヤモンド紫外線発光素子を提供することができる。

【0051】以上の説明における、絶縁性のダイヤモンド結晶膜 1 は、単結晶であってもよくもしくは多結晶であってもよい。

【0052】本発明にかかる電流注入による自由励起子再結合発光 M I S ダイヤモンド紫外線発光素子の他の実施の形態を図 6 を用いて説明する。図 6 は、ダイヤモンド結晶基板上に設けた気相合成ダイヤモンド結晶を用いた自由励起子再結合発光が支配的である M I S 構造ダイヤモンド紫外線発光素子 20 の構成を模式的に示す断面図である。以下、この M I S 構造ダイヤモンド紫外線発光素子 20 を実施例 2 とする。

【0053】自由励起子再結合発光ダイヤモンド紫外線発光素子 20 は、高圧高圧法によって得た無添加ダイヤモンド結晶からなる高圧ダイヤモンド結晶基板 21 と、該高圧ダイヤモンド結晶基板 21 の表面に気相合成によって成長させたホウ素添加気相合成ダイヤモンド結晶層(半導体層) 22 と、ホウ素添加気相合成ダイヤモンド結晶層 22 の成長面の一部に気相合成によって成長させ

た無添加で高品質の気相合成ダイヤモンド結晶層（絶縁層）23と、該高品質の気相合成ダイヤモンド結晶層（絶縁層）23の表面に設けたタンクスチン（W）からなる第1の電極24と、前記ホウ素添加気相合成ダイヤモンド結晶層（半導体層）22の表面の一部に設けた設けたタンクスチン（W）からなる第2の電極25とをして構成される。

【0054】第1の電極24にはワイヤ26を、第2の電極25にはワイヤ27を結線している。

【0055】自由励起子再結合発光ダイヤモンド紫外線発光素子20の基板となるダイヤモンド結晶基板21は、第1の実施の形態に示したダイヤモンド結晶層と同様に高圧高圧法によって得られた高圧合成ダイヤモンド結晶からなる。

【0056】第1の実施の形態と同様に、高圧合成ダイヤモンド結晶基板21は、温度差法（高圧高圧法）を用いて以下の成長条件で製造される。

【0057】[成長条件]

原料炭素：熱分解炭素

融剤金属：鉄（Fe）-コバルト（Co）合金

窒素除去剤：アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）

成長温度：1450°C

合成圧力：6.5GPa

成長時間：90時間

【0058】上記条件で成長方向が【001】となるように種結晶を配管し、合成した。合成の結果、重量70.5mgの{100}と{111}のファセットを有する無色の単結晶を得た。この結晶を、スカイフ盤研磨によって、厚さ0.5mm、2mm×2mmの板状に研磨加工した。

【0059】この無添加高圧合成ダイヤモンド結晶基板21の上に、MW-CVD法でホモエピタキシャル成長させたホウ素添加ダイヤモンド半導体層22を成長させる。

【0060】ホモエピタキシャル成長によるホウ素添加気相合成ダイヤモンド半導体層22の成膜は、MW-CVD装置によって高純度のメタンガスと高純度の水素ガスを用いて、以下の条件で作製した。合成に当たって、基板表面を清浄にするために、H₂プラズマ処理を10分間施した。

【0061】[成長条件]

基板：IIa（100）高圧ダイヤモンド結晶

MW出力：600W

ガス：CH₄；0.1%、H₂；99.9%

ガス純度：CH₄；99.9999%，H₂；99.9999%

ホウ素ソース：トリメチルボロン（B（CH₃）₃）

気相合成時のプラズマ中の窒素原子数と炭素原子数の比（B/C）：100ppm

流量：500ml/min

合成圧力：40Torr

温度：850～900°C

合成時間：30時間

膜厚：5μm

【0062】このホウ素添加ダイヤモンド半導体層22上に、MW-CVD法でホモエピタキシャル成長させた無添加ダイヤモンド絶縁層23を成長させる。

【0063】ホモエピタキシャル成長による無添加高品質ダイヤモンド絶縁層23の成膜は、MW-CVD装置によって高純度のメタンガスと高純度の水素ガスを用いて、以下の条件で作製した。

【0064】[成長条件]

MW出力：600W

ガス：CH₄；0.2%、H₂；99.8%

ガス純度：CH₄；99.9999%，H₂；99.9999%

流量：500ml/min

合成圧力：40Torr

温度：850～900°C

合成時間：2時間

膜厚：0.2μm

【0065】この無添加気相合成ダイヤモンド絶縁層23上に、アルミニウムマスクをフォトリソグラフィにより形成した。

【0066】リアクティブイオシエッティング（RIE）法によって無添加気相合成ダイヤモンド結晶層（絶縁層）23の一部を除去する。マスクはアルミニウムを用い、以下の条件でエッティングを行った。

【エッティング条件】

ガス：O₂；20ml/min、CF₄；2.5ml/min

圧力：50mTorr

RFパワー：200W

エッティング時間：12min

【0067】上記エッティング処理によって露出したホウ素添加気相合成ダイヤモンド結晶層（半導体層）22の表面と、エッティング処理によって残った無添加気相合成ダイヤモンド結晶層（絶縁層）23の表面に実施例1と同様にしてフォトリソグラフィによってタンクスチン電極24、25を作製する。タンクスチン電極成膜条件は下記のようであった。

【0068】[スパッタリング条件]

ガス：Ar；30ml/min、圧力；5mTorr

基板温度：200°C

電圧：700V

電流：1A

成膜時間：2min

膜厚：360Å

【0069】このようにして、気相合成ダイヤモンド結晶を用いたMISダイヤモンド紫外線発光素子20を形

成する。

【0070】上記構造のMISダイヤモンド紫外線発光素子20に電流注入を行ったところ、図5と同様な23.5nmピークの自由励起子再結合発光を得た。

【0071】以下、図1に示した実施例1のMIS構造ダイヤモンド紫外線発光素子の電流注入動作時の自由励起子再結合発光の絶縁層3中の窒素濃度依存性について説明する。窒素はダイヤモンド結晶中に取り込まれやすい不純物であり、自由励起子再結合発光を阻害する。したがって、主な発光層であるダイヤモンド絶縁層内の窒素濃度の制御は、本発明にかかる自由励起子再結合発光が支配的なMIS構造ダイヤモンド紫外線発光素子を得るために大変重要である。

【0072】上記ダイヤモンド絶縁層をMW-CVD合成法で作製する際に、プラズマ中の窒素濃度を変化させ

て、以下の試料を作製した。他の条件は実施例1の条件と同一である。

【0073】各試料の合成時のプラズマ中の窒素原子数Nと炭素原子数Cの比N/Cは、実施例1では100ppm以下、実施例3では200ppm、比較例1では2000ppm、比較例2では20000ppmであった。なお、実施例1では意図的な窒素添加を行っていないが、合成に用いた水素およびメタンガスの成分分析の結果、および合成装置のリーク検から計算した窒素濃度を記載した。これらの試料について、電流注入動作における自由励起子再結合(FE)発光の有無について調べた結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

試料	合成時のプラズマ中の窒素濃度 (窒素原子数/炭素原子数比, ppm)	電流注入による自由励起子 再結合発光の有無
実施例1	100以下	有
実施例3	200	有
比較例1	2000	無
比較例2	20000	無

【0075】表1から明らかなように、絶縁層合成時のプラズマ中の窒素濃度が、2000ppm以上となる比較例1および比較例2の試料では、電流注入による自由励起子再結合発光を得ることができない。その一方で、窒素濃度200ppm以下の実施例1および実施例3の試料では、電流注入による自由励起子再結合発光が得られている。したがって、本発明にかかる自由励起子再結合発光ダイヤモンド紫外線発光素子を得るには、合成時のプラズマ中の窒素濃度の上限が200ppmであることが理解できる。

【0076】また、実施例3の自由励起子再結合発光ダイヤモンド紫外線発光素子におけるダイヤモンド絶縁層中の窒素濃度を2次イオン質量分析法(SIMS)で分析したところ、約90ppmという値を得た。この結果から、本発明にかかる自由励起子再結合発光ダイヤモンド紫外線発光素子を得るには、ダイヤモンド絶縁層中の窒素濃度の上限が90ppmであることが理解できる。

【0077】

【発明の効果】上記の説明のように、本発明にかかる気相合成ダイヤモンド結晶を用いた自由励起子再結合発光MISダイヤモンド紫外線発光素子は、短い波長の紫外線を電流注入により発生することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子の構成を示す概念図。

【図2】本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子の

ダイオード特性図。

【図3】本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子の電流注入による自由励起子再結合発光(紫外線発光)の特性図。

【図4】本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子と従来のダイヤモンド紫外線発光素子の紫外線発光特性図。

【図5】本発明にかかるホウ素添加半導体ダイヤモンドと同一の条件下で作製した試料からの電流注入発光スペクトル図。

【図6】本発明の第2の実施の形態にかかるダイヤモンド紫外線発光素子の構成を示す概念図。

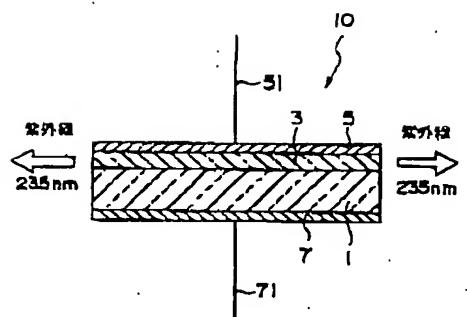
【符号の説明】

- 1 ホウ素添加ダイヤモンド結晶層(半導体層)
- 3 無添加ダイヤモンド層(絶縁層)
- 5 第1の電極(W)
- 7 第2の電極(W)
- 10, 20 ダイヤモンド紫外線発光素子
- 21 無添加ダイヤモンド結晶基板層
- 22 ホウ素添加ダイヤモンド結晶層(半導体層)
- 23 気相合成無添加ダイヤモンド結晶層(絶縁層)
- 24 第1の電極(W)
- 25 第2の電極(W)
- 26, 27 ワイヤ
- 51, 71 ワイヤ

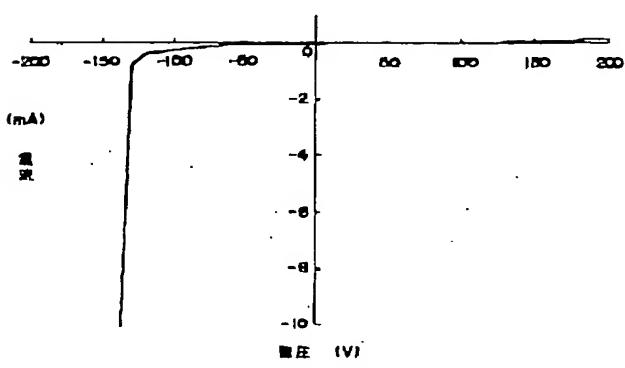
(8)

特開2000-349330

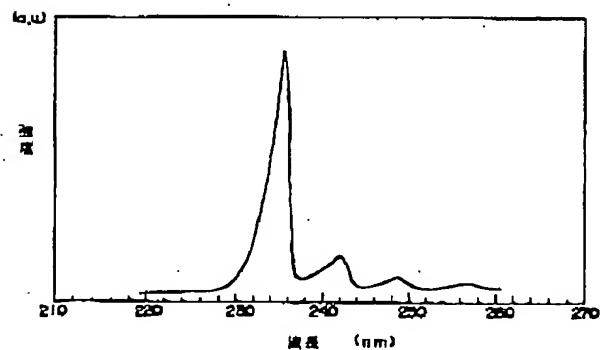
【図1】



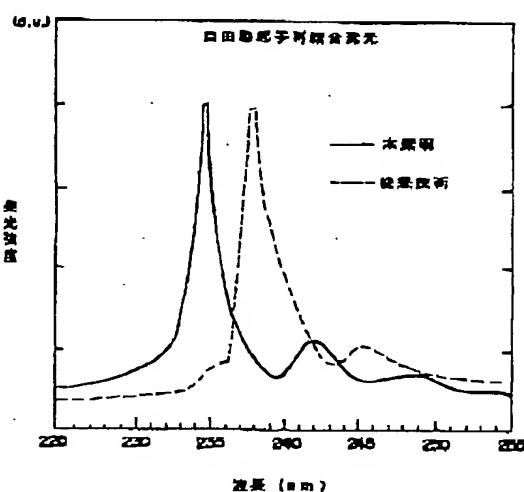
【図2】



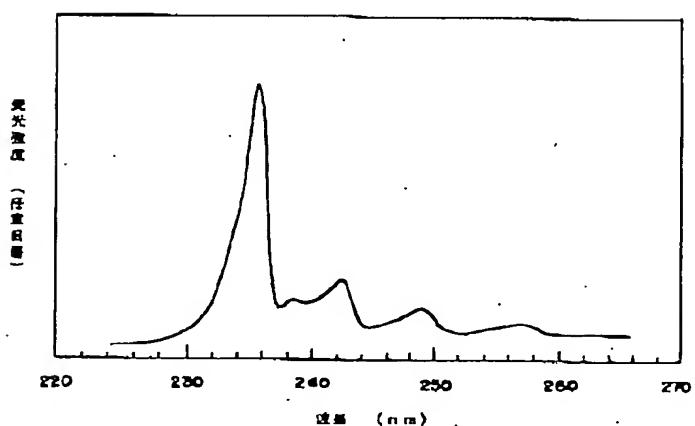
【図3】



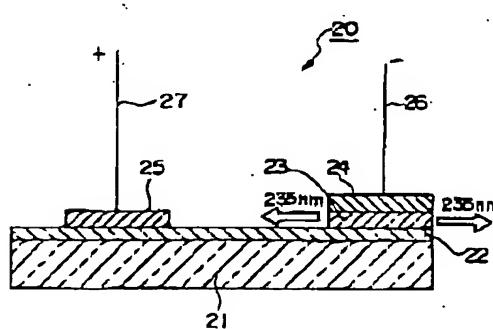
【図4】



【図5】



【図6】



(9)

特開2000-349330

フロントページの続き

(72) 発明者 中村 和郎
神奈川県横浜市南区永田台27-19
(72) 発明者 中村 健一
東京都豊島区西巣鴨3-19-10-404

(72) 発明者 井出 卓宏
神奈川県座間市栗原中央4-22-14
Fターム(参考) 3K007 AB04 BL04 BL06 CA00 DA01
DB03 DC00 EC00 FA01
5F041 AA03 AA11 CA06 CA33 CA49
CA57 CA67